

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/08300 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 4/48, 36/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08037

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Juli 2001 (12.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 36 055.6 25. Juli 2000 (25.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GIEBELER, Ellen  
[DE/DE]; Stammheimer Strasse 14, 50735 Köln (DE).  
LUTZ, Pierre [FR/FR]; 9, rue André-Maria Ampère,  
F-67800 Bischheim (FR). HOFFSTETTER, Joel  
[FR/FR]; 16, rue des Dahlias, F-68390 Baldersheim (FR).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DI -OR TRI-FUNCTIONAL LITHIUM BASED INITIATOR SYSTEMS AND THE  
USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DI- ODER TRIFUNKTIONELLEN INITIATORSYSTEMEN  
AUF LITHIUMBASIS SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an improved method for producing di- or tri-functional lithium based initiator systems and  
the use thereof for the polymerisation of conjugated dienes, especially for the copolymerisation of conjugated dienes with aromatic  
vinyl compounds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von di- oder trifunktionellen  
Initiatorsystemen auf Lithiumbasis sowie deren Verwendung für die Polymerisation von konjugierten Dienen, insbesondere für die  
Copolymerisation von konjugierten Dienen mit aromatischen Vinylverbindungen.



WO 02/08300 A1

**Verfahren zur Herstellung von di- oder trifunktionellen Initiatorsystemen auf Lithiumbasis sowie deren Verwendung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von di- oder trifunktionellen Initiatorsystemen auf Lithiumbasis sowie deren Verwendung für die Polymerisation von konjugierten Dienen, insbesondere für die Copolymerisation von konjugierten Dienen mit aromatischen Vinylverbindungen.
- 10 Difunktionelle anionische Polymerisationsinitiatoren sowie deren Verwendung zur Herstellung von insbesondere Copolymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und aromatischen Vinylverbindungen sind seit langem bekannt. Wir verweisen in diesem Zusammenhang insbesondere auf die europäischen Patentanmeldungen EP-A 690 075, EP-A 682 041 und EP-A 743 330, in denen die Herstellung von
- 15 industriell brauchbaren difunktionellen anionischen Polymerisationsinitiatoren beschrieben wird sowie deren Verwendung zur Herstellung von insbesondere symmetrischen linearen Blockcopolymerisaten auf Basis von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen. Die dort beschriebenen funktionellen anionischen Initiatoren, die - wie den genannten europäischen Patentanmeldungen zu entnehmen
- 20 ist - Vorteile aufweisen sollen gegenüber den bislang bekannten difunktionellen anionischen Polymerisationsinitiatoren, werden hergestellt durch Umsetzung eines monofunktionellen organischen Lithiuminitiators mit 1,3-Diisopropenylbenzol in Gegenwart eines apolaren Kohlenwasserstoffs als Lösungsmittel, wobei der Reaktionsmischung eine kleine Menge an konjugierten Dienen und eines Ethers zuge-
- 25 geben wird. Gegebenenfalls kann die Reaktion noch in Gegenwart eines tertiären Amins und in Gegenwart einer Alkoxyolithiumverbindung durchgeführt werden.

Mit dem in den genannten europäischen Patentveröffentlichungen beschriebenen difunktionellen anionischen Polymerisationsinitiator sollen lineare symmetrische

30 Blockcopolymerisate hergestellt werden mit einem niedrigen Vinylanteil und einer engen Molgewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ ). Nicht geeignet scheinen die dort beschrie-

benen Initiatoren zur Herstellung von statistisch aufgebauten Copolymerisaten zu sein. Außerdem ist die Herstellungsweise der beschriebenen Polymerisationsinitiatoren aufwendig, da in einem zusätzlichen Schritt der Initiator mit einer geringen Menge an konjugierten Dienen umzusetzen ist. Darüber hinaus dürfte die Abtrennung des eingesetzten Ethers nach Beendigung der Polymerisation aus dem Polymerisationsgemisch sich schwierig gestalten, so dass das Initiatorsystem in dem Prozesslösungsmittel verbleibt, weshalb deren Einsatz in einer Vielzahl von Polymerisationsanlagen, in der das Lösungsmittel ständig umgewälzt wird und verschiedene Katalysatorsysteme zum Einsatz kommen, problematisch ist.

10

Die vorliegende Erfindung beinhaltet nun ein einfach herzustellendes di- oder trifunktionelles Initiatorsystem auf Lithiumbasis, mit dem statistisch aufgebaute Copolymerisate hergestellt werden können, die ebenfalls eine enge Molekulargewichtsverteilung besitzen, deren Vinylgehalt im breiten Maße variiert werden kann und die eine zum Teil streng statistische Verteilung der eingesetzten Monomeren in der Polymerkette aufweisen.

15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines di- oder trifunktionellen Initiatorsystems auf Lithiumbasis, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen monofunktionellen organischen Lithiuminitiator mit Divinylbenzol, Diisopropenylbenzol, Trivinylbenzol und/oder Triisopropenylbenzol in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, eines Ethers und gegebenenfalls einer alkaliorganischen Verbindung bei Temperaturen von -20 bis +80°C umsetzt, wobei auf eine vinylische Doppelbindung ein Äquivalent des monofunktionellen organischen Lithiuminitiators eingesetzt wird, der Ether in Mengen von 0,1 bis 20 mol, bezogen auf ein Mol monofunktionellen organischen Lithiuminitiators, und die alkaliorganische Verbindung in Mengen von 0 bis 0,5 mol, bezogen auf ein Mol monofunktionellen organischen Lithiuminitiators, eingesetzt werden.

20

25

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen von 0 bis 60°C durchgeführt. Die Menge an Ether beträgt bevorzugt 0,25 bis 5 mol und die Menge

30

an alkaliorganischen Verbindungen beträgt bevorzugt 0 bis 0,4 mol, bezogen auf ein Mol monofunktionellen Organolithium-Initiator.

5 Als monofunktionelle organische Lithiuminitiatoren werden in das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt n-Butyllithium, sekundäres Butyllithium oder tertiäres Butyllithium, ganz besonders bevorzugt sekundäres Butyllithium eingesetzt.

10 Als Vinylbenzole eignen sich insbesondere für das erfindungsgemäße Verfahren das 1,3-Divinylbenzol, das 1,3-Diisopropenylbenzol, das 1,3,5-Trivinylbenzol sowie das 1,3,5-Triisopropenylbenzol. Neben den reinen Verbindungen können auch deren technische Gemische eingesetzt werden, beispielsweise das technische Gemisch von Divinylbenzol, das ein Gemisch darstellt unter anderen aus 1,3-, 1,4- und 1,2-Divinylbenzol.

15 Darüber hinaus können die Vinyl- und Isopropenylbenzole im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugt wird 1,3-Diisopropenylbenzol und 1,3,5-Triisopropenylbenzol eingesetzt.

20 Als inerte organische Lösungsmittel werden in das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere unpolare aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt, insbesondere Cyclohexan, Cyclopentan, Hexan, Heptan, ganz besonders bevorzugt Cyclohexan, Cyclopentan oder Hexan. Die Lösungsmittel können sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander eingesetzt  
25 werden, selbstverständlich auch in Form ihrer Isomerengemische.

Als Ether können in das erfindungsgemäße Verfahren sowohl aromatische Ether als auch aliphatische oder cycloaliphatische Ether, bevorzugt aliphatische oder cycloaliphatische Ether, eingesetzt werden. Als bevorzugt einzusetzende Ether seien genannt: Tetrahydrofuran, Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykolethyl-tert.-butylether, 2,2-Bis(2-oxoanyl)propan, oligomere

30

Oxolanylalkane, insbesondere Ethylenglykoldiethylether und Ethylenglykoethyl-tert.-butylether. Die genannten Ether können sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

- 5 Für das erfindungsgemäße di- oder trifunktionelle Initiatorsystem kann es vorteilhaft sein, alkaliorganische Verbindungen dem System zuzusetzen, um eine günstigere statistische Verteilung der eingesetzten Monomeren bei der Copolymerisation zu erreichen. Als alkaliorganische Verbindung kommen insbesondere die kaliumorganischen Verbindungen in Betracht, beispielsweise die Kaliumsalze sekundärer
- 10 Amine, Kaliumsalze ein- oder mehrwertiger Alkohole und Phenole sowie Kaliumsalze ein- oder mehrwertiger Carbonsäuren, insbesondere Kaliumsalze der Alkoholate. Insbesondere seien genannt: Kaliumsalze des Dimethylamins, Di-n-butylamins, Dibutylamins, der Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, des Methylalkohols, Ethylalkohols, Isopropylalkohols, Propylalkohols,
- 15 tert.-Butylalkohols, tert.-Amylalkohols, n-Hexylalkohols, Cyclohexylalkohols oder Phenols. Bevorzugt wird das Kaliumsalz des tert.-Amylalkohols eingesetzt.

- Die erfindungsgemäß hergestellten di- und trifunktionellen Initiatorsysteme auf Lithiumbasis können eingesetzt werden zur Polymerisation von konjugierten Dienen, insbesondere zur Polymerisation von konjugierten Dienen mit vinylaromatischen Verbindungen.
- 20

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten di- und trifunktionellen Initiatorsysteme auf Lithiumbasis zur Polymerisation von konjugierten Dienen, insbesondere zur Copolymerisation von konjugierten Dienen mit vinylaromatischen Verbindungen.
- 25

- Als konjugierte Diene seien genannt: 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1-Phenyl-1,3-butadien, 1,3-Hexadien sowie 1,3-Heptadien. Bevorzugt werden 1,3-Butadien und Isopren eingesetzt.
- 30

Als vinylaromatische Verbindungen seien genannt: Styrol, p-Methylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, 3,5-Dimethylstyrol, Vinylnaphthalin, p-tert.-Butylstyrol, Divinylbenzol und Diphenylethylen, insbesondere Styrol. Die vinylaromatischen Verbindungen als auch die konjugierten Diene können einzeln oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Die Polymerisation der konjugierten Diene mit den erfindungsgemäßen Initiatorsystemen sowie die Copolymerisation der konjugierten Diene mit den vinylaromatischen Verbindungen kann in üblicher Weise in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei Temperaturen von 40 bis 160°C durchgeführt werden, wobei man das erfindungsgemäße Initiatorsystem in üblichen Mengen zusetzt (ca. 0,01 bis 10 mmol des di- oder trifunktionellen Initiatorsystems, bezogen auf 100 g Monomer). Selbstverständlich ist es auch möglich, die mit dem erfindungsgemäßen Initiatorsystem hergestellten Polymerisate bzw. Copolymerisate in üblicher Weise, beispielsweise an den aktiven Kettenenden, zu modifizieren, indem man die mit den erfindungsgemäßen Initiatoren hergestellten Polymerisate bzw. Copolymerisate mit halogenierten Zinn-Verbindungen, wie Dichlordimethylzinn oder Zinntetrachlorid, halogenierten Silicium-Verbindungen, wie Siliciumtetrachlorid, Silanen, wie Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan, 3-Chlorpropyl-triethoxysilan oder 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyl-trimethoxysilan, aromatischen Ketonen, Isocyanaten sowie Oxiranen, Lactonen oder Lactamen umsetzt. Derartige Modifizierungsreaktionen sind bekannt und beispielsweise beschrieben in EP-A 153 697, EP-A 180 141, EP-A 773 231, US-A 5 115 006.

Die mit dem erfindungsgemäßen Initiatorsystem hergestellten Copolymerisate auf Basis von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen besitzen eine Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n \leq 1.20$ ) und einen relativen Vinylgehalt bezüglich des konjugierten Diens von 20 bis 80 %. Die insbesondere mit den alkaliorganischen Verbindungen erhaltenen Copolymerisate besitzen darüber hinaus eine streng statistisch aufgebaute Polymerkette.

Die mit dem erfindungsgemäßen Initiatorsystem hergestellten Polymerisate auf Basis von konjugierten Dienen oder auf Basis von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Kautschukmischungen, beispielsweise im Gemisch mit Butadien-Kautschuken und Naturkautschuk. Solche Kautschukmischungen können zur Herstellung von insbesondere Reifen, bevorzugt Reifenlaufflächen, eingesetzt werden können. Durch die Verwendung der mit dem erfindungsgemäßen Initiatorsystem hergestellten Polymerisate können insbesondere bei Funktionalisierung beider Kettenenden zusätzlich zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit die Eigenschaften des Reifens im Hinblick auf Rollwiderstand und Nassrutschfestigkeit wesentlich verbessert werden.

### Beispiele

Die Analytik erfolgte über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (200 MHz, Bruker AW200), Massenspektroskopie sowie Gelpermeationschromatographie in THF mit Detektion  
5 durch Laser-Lichtstreuung. Sämtliche Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt.

#### Beispiel 1-3 Einfluss von polaren Additiven

10 Der Einfluss von polaren Additiven bei der Synthese von difunktionellen Initiator-Systemen wird in den folgenden Beispielen gezeigt. Beispiel 1 behandelt den Fall in Abwesenheit, Beispiele 2 und 3 den Fall in Anwesenheit von polaren Additiven.

#### Beispiel 1 (Vergleich: ohne Zugabe von Ether)

15 In einen 1-Liter-Buechi-Glasautoklaven mit Magnetrührer und Temperaturkontrolle wurden 300 ml n-Hexan, welches unter Argon in Anwesenheit von Polystyryl-Anionen destilliert wurde, vorgelegt. Bei 60°C wurden 5,83 mmol frisch destilliertes *meta*-Diisopropenylbenzol (*m*-DIB) (Aldrich, 98 %) zugegeben. Zur Entfernung von  
20 protischen Verunreinigungen wurde mit *sec*-Butyllithium (*sec*-BuLi) titriert, bis die für das DIB-Anion charakteristische leichte Gelbfärbung bestehen blieb. Anschließend wurden 11,66 mmol *sec*-BuLi zugegeben. Die Reaktionszeit betrug 1 h 45min bei 60°C. Die lebenden Spezies wurden durch Zugabe einiger Tropfen sauerstofffreien Methanols deaktiviert. Das Hexan wurde durch Vakuum-Destillation  
25 entfernt und das Produkt mit Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht. Abbildung 1 zeigt, dass sich neben dem gewünschten difunktionellen Initiator (Diaddukt) Oligomere gebildet haben.



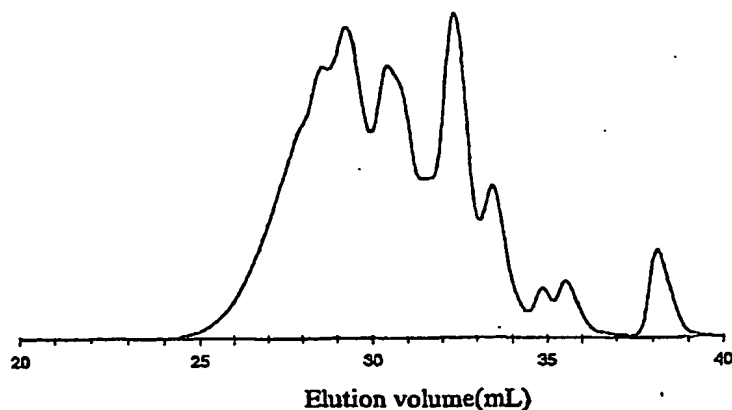


Abbildung 1: GPC-Elugramm des Reaktionsproduktes aus *sec*-BuLi und *m*-DIB in reinem Hexan

5 **Beispiel 2** (mit Ether-Zugabe)

Die experimentellen Bedingungen entsprechen denen des Beispiel 1, jedoch wurden zusätzlich 0,58 ml 1,2-Diethoxyethan (DEE) (Fluka, 99 %) eingesetzt. Das GPC-Elugramm (Abbildung 2) zeigt ein Hauptprodukt mit (75 %), dass durch Massenspektroskopie als Diaddukt identifiziert wird (Abbildung 3).

10

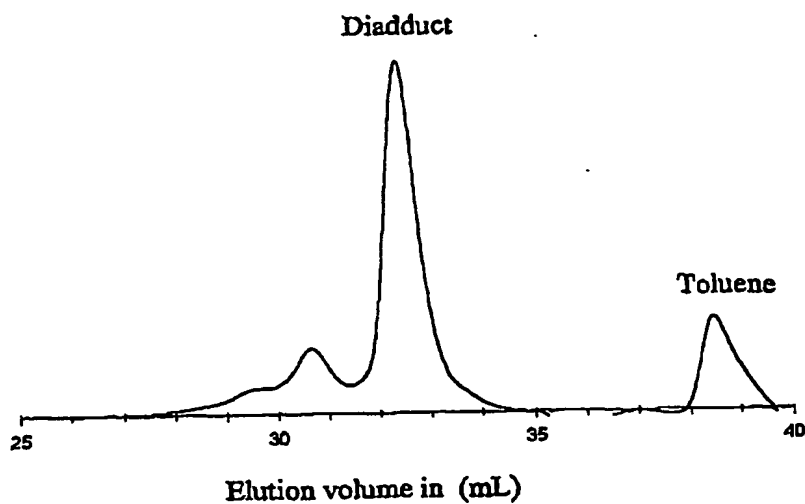
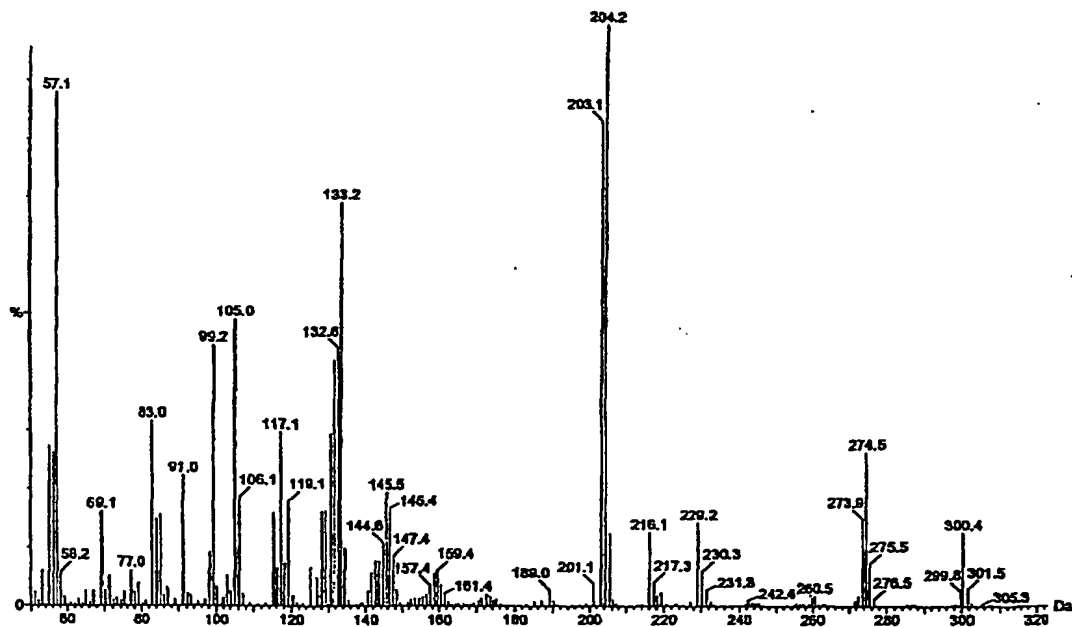


Abbildung 2: GPC-Elugramm des Reaktionsproduktes aus *sec*-BuLi und *m*-DIB in Hexan mit DEE-Zusatz

5



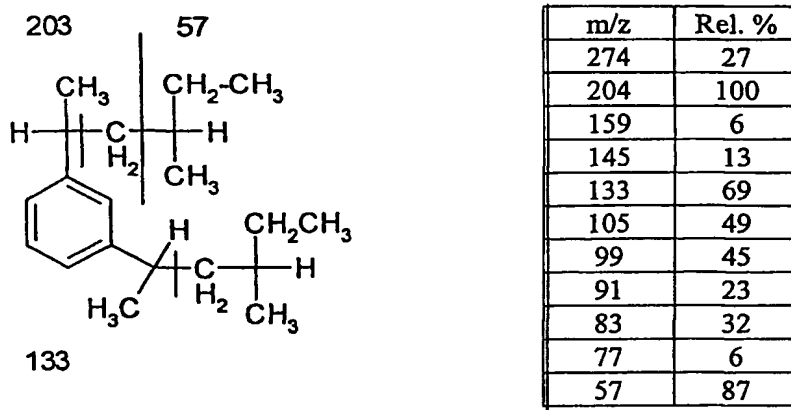


Abbildung 3: Massenspektrum des Reaktionsproduktes aus *sec*-BuLi und *m*-DIB in Hexan mit DEE-Zusatz

5 **Beispiel 3** (mit Zugabe von Ether und alkaliorganischer Verbindung)

Die experimentellen Bedingungen entsprechen denen des Beispiels 1, jedoch wurden zusätzlich 0,7 ml 1-*tert*-Butoxy-2-ethoxyethan (Aldrich, 98 %) sowie 1,1 ml Kalium-*tert*-amylat-Lösung (1 % in Hexan) eingesetzt. Das Resultat ist dem aus Beispiel 2 vergleichbar.

**Beispiel 4** Synthese von Styrol-Butadien-Copolymeren mit difunktionellem Initiator

In einen 1-Liter-Buechi-Glasautoklaven mit Magnetührer und Temperaturkontrolle wurden zur Herstellung des Initiators 200 ml n-Hexan, welches unter Argon in Anwesenheit von Polystyryl-Anionen destilliert wurde, 0,12 ml 1-*tert*-Butoxy-2-ethoxyethan (Aldrich) und 1 mmol *m*-DIB (Aldrich, 98 %) vorgelegt. Die Temperatur wurde auf 60°C eingestellt. Zur Entfernung von protischen Verunreinigungen wurde mit *sec*-BuLi titriert, bis die für das DIB-Anion charakteristische leichte Gelbfärbung bestehen blieb. Anschließend wurden 2 mmol *sec*-BuLi zugegeben. Die Reaktionszeit betrug 30 Minuten bei 60°C. Die den difunktionellen Initiator enthaltende Reaktionsmischung wurde auf 23°C abgekühlt und 5 g Styrol sowie 15 g 1,3-Buta-

dien zugegeben. Die Temperatur wurde wiederum auf 60°C erhöht. Nach einer Polymerisationszeit von 2 h 15 min wurden 4 mmol Ethylenoxid schnell zugegeben. Ein starker Viskositätsanstieg und Gelbildung aufgrund der Assoziation der Alkoholat-Gruppen bestätigten den difunktionellen Charakter der Polymere. Die lebenden Spezies wurden durch Zugabe einiger Tropfen sauerstofffreien Methanols deaktiviert, wobei die Gelbildung rückgängig gemacht wurde. Das Polymer wurden durch Fällern der Polymerlösung in Ethanol isoliert und mit 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol stabilisiert. Das Produkt wurde mit Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht (Abbildung 4). Es wurden folgende Parameter gefunden:  $M_w = 35\,400$  g/mol und  $M_w/M_n = 1,14$ . Die polymerisationsaktiven Spezies sind ausschließlich difunktionell. Bei 95 % Umsatz beträgt der Styrolgehalt 11 mol-% und der Anteil vinylischer Einheiten im Polybutadien 60 %.

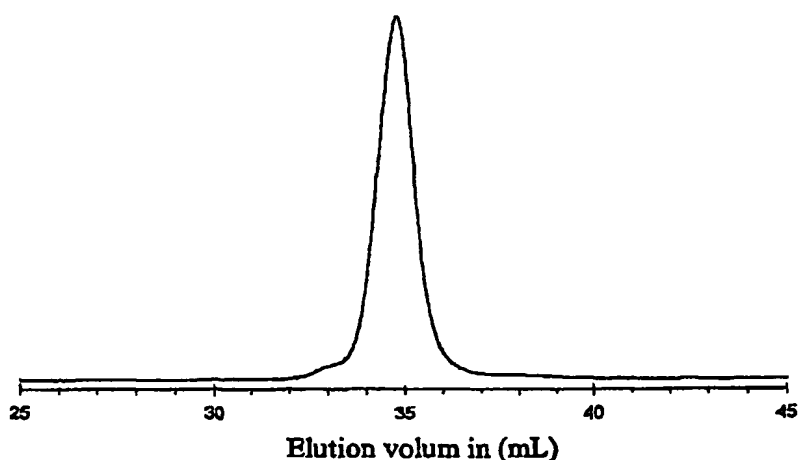


Abbildung 4: GPC-Elutogramm des Reaktionsproduktes aus Beispiel 4

Die chemische Titration der Hydroxyl-Gruppen mit Naphthyl-1-isocyanat bestätigte die Anwesenheit von zwei funktionellen Gruppen pro Polymerkette.

**Beispiel 5** Synthese von Polybutadien mit difunktionellem Initiator des Beispiels 4

Die experimentellen Bedingungen entsprechen denen des Beispiels 4, jedoch wurde ausschließlich 1,3-Butadien als Monomer eingesetzt. Das erhaltene Polybutadien ist  
5 ausschließlich difunktionell und besitzt einen Vinylgehalt von 25 %. Das gewichts-  
mittlere Molekulargewicht beträgt 38 000 g/mol bei einer Molmassenverteilung  
( $M_w/M_n$ ) von 1,1.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines di- oder trifunktionellen Initiatorsystems auf Lithiumbasis, dadurch gekennzeichnet, dass man einen monofunktionellen organischen Lithiuminitiator mit Divinylbenzol, Diisopropenylbenzol, Tri-  
5 vinylbenzol und/oder Triisopropenylbenzol in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, eines Ethers und gegebenenfalls einer alkaliorganischen Verbindung bei Temperaturen von -20 bis +80°C umsetzt, wobei auf eine vinylische Doppelbindung ein Äquivalent des monofunktionellen organischen Lithiuminitiators eingesetzt wird, der Ether in Mengen von 0,1 bis  
10 20 mol, bezogen auf ein Mol monofunktionellen organischen Lithiuminitiators, und die alkaliorganische Verbindung in Mengen von 0 bis 0,5 mol, bezogen auf ein Mol monofunktionellen organischen Lithiuminitiators, eingesetzt werden.
- 15 2. Verwendung des nach Anspruch 1 hergestellten di- oder trifunktionellen Katalysatorsystems zur Polymerisation von konjugierten Dienen, insbesondere zur Copolymerisation von konjugierten Dienen mit vinylaromatischen Verbindungen.
- 20 3. Polymerisate auf Basis von konjugierten Dienen mit gegebenenfalls vinylaromatischen Verbindungen herstellbar durch Verwendung des Initiators nach Anspruch 1.
- 25 4. Verwendung der Polymerisate nach Anspruch 3 zur Herstellung von Reifen, insbesondere Reifenlaufflächen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No  
PCT/EP 01/08037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08F4/48 C08F36/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 22004 A (SHELL INT RESEARCH) 20 April 2000 (2000-04-20) abstract; claims; examples 23,33 page 3, line 19 - line 21 ---	1-3
X	US 5 393 843 A (HANDLIN JR DALE L ET AL) 28 February 1995 (1995-02-28) column 2, line 48 - line 52 column 4, line 39 - line 65 ---	1-3
A	US 5 595 951 A (HALASA ADEL F ET AL) 21 January 1997 (1997-01-21) abstract; claims; examples -----	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 October 2001

Date of mailing of the international search report

22/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

Internal Application No  
**PCT/EP 01/08037**

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0022004	A	20-04-2000	AU 6202899 A WO 0022004 A1 EP 1123320 A1 US 6217798 B1	01-05-2000 20-04-2000 16-08-2001 17-04-2001
US 5393843	A	28-02-1995	GB 2270317 A US 5405911 A	09-03-1994 11-04-1995
US 5595951	A	21-01-1997	NONE	



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 01/08037

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F4/48 C08F36/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 22004 A (SHELL INT RESEARCH) 20. April 2000 (2000-04-20) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele 23,33 Seite 3, Zeile 19 - Zeile 21 ---	1-3
X	US 5 393 843 A (HANDLIN JR DALE L ET AL) 28. Februar 1995 (1995-02-28) Spalte 2, Zeile 48 - Zeile 52 Spalte 4, Zeile 39 - Zeile 65 ---	1-3
A	US 5 595 951 A (HALASA ADEL F ET AL) 21. Januar 1997 (1997-01-21) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele -----	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Oktober 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Mettler, R-M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat s Aktenzeichen

PCT/EP 01/08037

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0022004 A	20-04-2000	AU 6202899 A WO 0022004 A1 EP 1123320 A1 US 6217798 B1	01-05-2000 20-04-2000 16-08-2001 17-04-2001
US 5393843 A	28-02-1995	GB 2270317 A US 5405911 A	09-03-1994 11-04-1995
US 5595951 A	21-01-1997	KEINE	